

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re Application of :

Fabrice DIEHL et al.

Serial No. :

Filed : 03 JULY 2003

For : HYDROTREATING CATALYST THAT CONTAINS A NITROGEN-
CONTAINING ORGANIC COMPOUND AND ITS USE

SUBMISSION OF PRIORITY DOCUMENT(S)

Commissioner for Patents
P.O. Box 1450
Alexandria, VA 22313-1450

Sir:


Submitted herewith is a certified copy of each of the below-identified document(s),
benefit of priority of each of which is claimed under 35 U.S.C. § 119:

COUNTRY	APPLICATION NO.	FILING DATE
France	02/08.343	03JULY 2002

Acknowledgment of the receipt of the above document(s) is requested.

No fee is believed to be due in association with this filing, however, the Commissioner is
hereby authorized to charge fees under 37 C.F.R. §§ 1.16 and 1.17 which may be required to
facilitate this filing, or credit any overpayment to Deposit Account No. 13-3402.

Respectfully submitted,


I. William Millen, Reg. No. 19,544
Attorney/Agent for Applicants

MILLEN, WHITE, ZELANO
& BRANIGAN, P.C.
Arlington Courthouse Plaza I
2200 Clarendon Blvd. Suite 1400
Arlington, Virginia 22201
Telephone: (703) 243-6333
Facsimile: (703) 243-6410

Attorney Docket No.: PET 2092

Date: 03 JULY 2003



26 bis, rue de Saint Pétersbourg
75800 Paris Cedex 08
Téléphone : 33 (1) 53 04 53 04 Télécopie : 33 (1) 42 94 86 54

BREVET D'INVENTION CERTIFICAT D'UTILITÉ

Code de la propriété intellectuelle - Livre VI



N° 11354*02

REQUÊTE EN DÉLIVRANCE

page 1/2

BR1

Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

08 540 12 W / 010801

RÉMISE DES PIÈCES DATE 03 JUL. 2002 LIEU 99 N° D'ENREGISTREMENT 0208343 NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI DATE DE DÉPÔT ATTRIBUÉE PAR L'INPI 03 JUL. 2002		1 NOM ET ADRESSE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE À QUI LA CORRESPONDANCE DOIT ÊTRE ADRESSÉE INSTITUT FRANCAIS DU PETROLE Département Brevets 1 et 4 avenue Bois Préau 92852 RUEIL-MALMAISON CEDEX	
V s références pour ce dossier (facultatif) FB/CS			
Confirmation d'un dépôt par télécopie		<input type="checkbox"/> N° attribué par l'INPI à la télécopie	
2 NATURE DE LA DEMANDE		Cochez l'une des 4 cases suivantes	
Demande de brevet		<input checked="" type="checkbox"/>	
Demande de certificat d'utilité		<input type="checkbox"/>	
Demande divisionnaire		<input type="checkbox"/>	
Demande de brevet initiale		N°	Date
ou demande de certificat d'utilité initiale		N°	Date
Transformation d'une demande de brevet européen		<input type="checkbox"/>	Date
Demande de brevet initiale		N°	Date
3 TITRE DE L'INVENTION (200 caractères ou espaces maximum) CATALYSEUR D'HYDROTRAITEMENT CONTENANT UN COMPOSÉ ORGANIQUE AZOTÉ ET SON UTILISATION			
4 DÉCLARATION DE PRIORITÉ OU REQUÊTE DU BÉNÉFICE DE LA DATE DE DÉPÔT D'UNE DEMANDE ANTÉRIEURE FRANÇAISE		Pays ou organisation Date N° Pays ou organisation Date N° Pays ou organisation Date N° <input type="checkbox"/> S'il y a d'autres priorités, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite»	
5 DEMANDEUR (Cochez l'une des 2 cases)		<input checked="" type="checkbox"/> Personne morale <input type="checkbox"/> Personne physique	
Nom ou dénomination sociale		INSTITUT FRANCAIS DU PETROLE	
Prénoms			
Forme juridique		Organisme Professionnel	
N° SIREN			
Code APE-NAF			
Domicile ou siège		1 et 4 avenue Bois Préau	
Rue			
Code postal et ville		92852 RUEIL-MALMAISON CEDEX	
Pays		FRANCE	
Nationalité		FRANCAISE	
N° de téléphone (facultatif)		01.47.52.62.72 N° de télécopie (facultatif) 01.47.52.70.03	
Adresse électronique (facultatif)			
<input type="checkbox"/> S'il y a plus d'un demandeur, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite»			

Remplir impérativement la 2^{ème} page



BREVET D'INVENTION CERTIFICAT D'UTILITÉ

REQUÊTE EN DÉLIVRANCE
page 2/2

BR2

REMISE DES PIÈCES
DATE **3 JUL. 2002**
LIEU **CA**
N° D'ENREGISTREMENT **0208343**
NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI

DB 540 @ W / 010901

V s références pour ce dossier : (facultatif)		FB/CS
6 MANDATAIRE (s'il y a lieu)		
Nom		
Prénom		
Cabinet ou Société		
N° de pouvoir permanent et/ou de lien contractuel		
Adresse	Rue	
	Code postal et ville	_____
	Pays	
N° de téléphone (facultatif)		
N° de télécopie (facultatif)		
Adresse électronique (facultatif)		
7 INVENTEUR (S)		Les inventeurs sont nécessairement des personnes physiques
Les demandeurs et les inventeurs sont les mêmes personnes		<input type="checkbox"/> Oui <input checked="" type="checkbox"/> Non : Dans ce cas remplir le formulaire de Désignation d'inventeur(s)
8 RAPPORT DE RECHERCHE		Uniquement pour une demande de brevet (y compris division et transformation)
Établissement immédiat ou établissement différé		<input checked="" type="checkbox"/> Établissement immédiat <input type="checkbox"/> Établissement différé
Paiement échelonné de la redevance (en deux versements)		Uniquement pour les personnes physiques effectuant elles-mêmes leur propre dépôt <input type="checkbox"/> Oui <input checked="" type="checkbox"/> Non
9 RÉDUCTION DU TAUX DES REDEVANCES		Uniquement pour les personnes physiques <input type="checkbox"/> Requête pour la première fois pour cette invention (joindre un avis de non-imposition) <input type="checkbox"/> Obtenue antérieurement à ce dépôt pour cette invention (joindre une copie de la décision d'admission à l'assistance gratuite ou indiquer sa référence) : AG _____
Si vous avez utilisé l'imprimé «Suite», indiquez le nombre de pages jointes		
10 SIGNATURE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE (Nom et qualité du signataire)		VISA DE LA PRÉFECTURE OU DE L'INPI
Alfred ELMALEH Chef du Département		

L'invention concerne le domaine des hydrotraitements.

Elle a principalement pour objet un catalyseur utilisable dans des procédés d'hydrotraitement, notamment dans les procédés d'hydrodésulfuration, d'hydrodésazotation, d'hydrodémétallation, d'hydrogénation et d'hydroconversion de coupes pétrolières.

5 Elle a également pour objet la préparation d'un tel catalyseur.

Habituellement, un catalyseur d'hydrotraitement de coupes hydrocarbonées a pour but d'éliminer les composés soufrés ou azotés contenus dans celles-ci afin de mettre par exemple un produit pétrolier aux spécifications requises (teneur en soufre, teneur en aromatiques etc..) pour une application donnée (carburant automobile, essence ou gazole, 10 fioul domestique, carburéacteur). Il peut également s'agir de pré-traiter cette charge afin d'en éliminer les impuretés avant de lui faire subir différents procédés de transformation pour en modifier les propriétés physico-chimiques (reformage, hydrocraquage de distillats sous vide, hydroconversion de résidus atmosphériques ou sous-vide). La composition et l'utilisation des catalyseurs d'hydrotraitement sont particulièrement bien décrits dans 15 l'article de B. S Clausen, H. T. Topsøe, et F.E. Massoth, issu de l'ouvrage Catalysis Science and Technology, volume 11 (1996), Springer-Verlag.

Le durcissement des normes de pollution automobile à l'horizon 2005 dans la communauté européenne (Off. J. Eur. Comm., L 350, 28 décembre 1998, page 58) va contraindre les raffineurs à réduire très fortement la teneur en soufre dans les gazoles et les 20 essences (au maximum 50 parties par million poids (ppm) de soufre dans les gazoles au 1^{er} janvier 2005, contre 350 ppm au 1^{er} janvier 2000). Ces contraintes vont se traduire par un besoin de nouvelles unités de raffinage ou bien par une forte augmentation de l'activité à iso-volume des catalyseurs d'hydrotraitement. Un moyen efficace pour augmenter l'activité des catalyseurs est d'augmenter la quantité de phase active (habituellement du sulfure de 25 molybdène (ou de tungstène) promu par du nickel ou du cobalt et supporté sur un support poreux de type alumine, silice, silice-alumine, etc.). Toutefois, la quantité maximale de phase active qui peut être déposée (habituellement par imprégnation à sec) est limitée par les propriétés texturales du support et en particulier sa surface spécifique et son volume poreux. Une autre solution, plus récemment évoquée dans la littérature, est l'adjonction au 30 catalyseur d'additifs organiques qui permettrait d'améliorer son activité. C'est le cas par exemple de la demande internationale WO-A-96/41848 de la société Sumitomo Metal Mining, dans laquelle un catalyseur d'hydrotraitement est imprégné par une solution contenant un polyol constitué par une chaîne carbonée de longueur allant de 2 à 10 atomes de carbone. L'utilisation d'un tel catalyseur « additivé » augmenterait l'activité du

catalyseur en hydrodésulfuration des gazoles de distillation directe en une proportion allant jusqu'à + 108 % par rapport au catalyseur non-additivé. Dans la demande de brevet EP-A-0 601 722 de la société Sumitomo Metal Mining, le déposant constate une augmentation substantielle d'activité lorsque l'additif est incorporé dans la solution d'imprégnation à sec.

5 L'additif est, dans ce cas également, constitué par un polyol ou un polysaccharide muni d'une chaîne carbonée de 2 à 10 atomes de carbone ainsi que par leurs dérivés éthers.

L'inconvénient de ces modes de préparation est l'utilisation par exemple d'éthers de glycols dont la toxicité sur l'homme est aujourd'hui démontrée. Par ailleurs, les composés de type polyols (par exemple polyéthylène glycol, saccharose en solution)

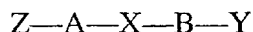
10 possèdent des viscosités qui peuvent être élevées et se révéler incompatibles avec une imprégnation à sec, étant entendu que dans un tel procédé de préparation, il est essentiel que la solution d'imprégnation puisse facilement diffuser dans la porosité du support préformé, en particulier lorsqu'il s'agit de billes ou d'extrudés. Enfin, lors de la décomposition de ces composés sous atmosphère de sulfuration en présence d'hydrogène et

15 d'hydrogène sulfuré à haute température et éventuellement sous pression, la formation de coke issu d'une décomposition incomplète du polyol peut être responsable d'une désactivation par empoisonnement (cokage) des sites actifs. Une perte d'activité est alors très dommageable pour la compétitivité d'un tel procédé dans la mesure où les spécifications, par exemple sur la teneur en soufre maximale, deviennent de plus en plus

20 sévères, ce qui entraîne des contraintes élevées en terme de conditions opératoires.

L'invention propose un nouveau catalyseur d'hydrotraitement contenant au moins un élément du groupe VIB et/ou du groupe VIII de la classification périodique et éventuellement du phosphore et/ou du silicium et additivé par un composé organique contenant au moins un atome d'azote.

25 Celui-ci est choisi d'une manière générale parmi les composés répondant à la formule semi-développée :



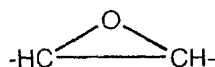
dans laquelle :

- X = -CH₂-, -NH-, -NR-, -O-, avec R = -H, alkyle ou alkényle (par exemple

30 allyle) ;

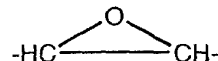
- Z = -CH₃, -OCH₃, -NH₂, -NR₁R₂, -Si(O-CH₃)₃, -OH avec R₁ et R₂ = -H, alkyle ou alkényle ;
- Y = -CH₃, -OCH₃, -NH₂, -NR₃R₄, -Si(O-CH₃)₃, -OH avec R₃ et R₄ = -H, alkyle ou alkényle ;

35 - A = -, -O-, -NH-, -(CH₂)_t- avec t = 1 à 11, -C_nH_{2n-2} avec n = 1 à 11, ou encore



et

- B = -O-, -NH-, -(CH₂)_t- avec t= 1 à 11, -C_nH_{2n-2} avec n= 1 à 11, ou encore



5 Il est essentiel dans la présente invention que l'additif organique possède au moins un atome d'azote. Les composés correspondant à la formule semi-développée générale ci-dessus peuvent être choisis parmi les composés suivants, sans que cela limite la portée de l'invention :

- 10 - des composés contenant au moins une fonction amine primaire, secondaire et/ou tertiaire, tels que l'hexaméthylènediamine, la monoéthanolamine, la diéthanolamine, la triéthanolamine et la N,N-diméthyl-N'-éthyléthylènediamine ;
- des amino-alcools, tels que le 2(2-amino éthyl amino) éthanol, le 2(2-amino éthoxy) éthanol, le 2-amino-1-butanol, le 4-amino-1-butanol, le 2,2-diéthoxyéthylamine, le 4,4-diéthoxybutylamine, le 6-amino-1-hexanol, le 2-amino-1,3-propanediol, le 3-amino-1,2-propanediol, le 3-amino-1-propanol ; et
- 15 - des amino alcoxy-silanes, tels que le (3-glycidoxypropyl)triméthoxy silane, le 3-(2-aminoéthylamino) propyltriméthoxysilane et le (3-aminopropyl)triméthoxy-silane.

20 Dans les catalyseurs de l'invention, la quantité du composé organique tel que défini ci-dessus peut aller de 0,05 à 2,5 moles par mole, de préférence de 0,1 à 1 mole par mole, de métal du groupe VIB et/ou VIII déposé sur le support.

25 Le procédé de préparation du catalyseur de la présente invention va être décrit dans la suite. Schématiquement, il consiste en le dépôt d'au moins un métal des groupes VIB et VIII de la classification périodique sur un support poreux à base d'alumine ou de silice-alumine et l'imprégnation dudit support par un composé organique.

Le catalyseur de la présente invention peut être préparé pour une grande part par toutes les méthodes bien connues de l'homme du métier.

30 La matrice généralement utilisée est à base d'alumine (en général au moins 40 % en poids d'alumine), et de préférence essentiellement constituée d'alumine ou de silice-alumine.

Les éléments hydro-déshydrogénants (des groupes VIB et/ou VIII de la classification périodique) peuvent être introduits au moins en partie lors du mélange qui sert à la mise en forme de la matrice ou bien encore et de préférence après cette mise en forme.

5 La mise en forme est suivie d'une étape de calcination, qui se termine entre 250 et 650 °C. Une des méthodes préférées dans la présente invention consiste à malaxer le gel humide d'alumine (oxyhydroxyde d'aluminium hydraté), puis à passer la pâte ainsi obtenue à travers une filière pour former des extrudés de diamètre compris de préférence entre 0,4 et 4 mm.

10 Le catalyseur renferme en outre une fonction hydrogénante. La fonction hydro-déshydrogénante est assurée par le métal du groupe VIB de la classification périodique, le molybdène et/ou le tungstène et/ou également par le métal du groupe VIII, le cobalt et/ou le nickel. Elle peut être introduite dans le catalyseur à divers niveaux de la préparation et de diverses manières. Dans le cas où une activité importante en hydrodésulfuration est souhaitée, les métaux de la fonction hydro-déshydrogénante consistent en l'association de
15 cobalt et de molybdène ; si une forte activité en hydrodésazotation est voulue, une association du nickel avec le molybdène ou le tungstène sera préférée. Elle peut être introduite en partie seulement ou en totalité au moment du malaxage avec le gel d'oxyde choisi comme matrice, le reste de l'(des) élément(s) hydrogénéant(s) étant alors introduit après malaxage, et plus généralement après calcination du support préformé.

20 De façon préférée, le métal du groupe VIB est introduit en même temps ou juste après le métal du groupe VIII, quel que soit le mode d'introduction. Elle peut être effectuée de préférence par une ou plusieurs opérations d'échange ionique sur le support calciné ou de façon encore plus préférée par imprégnation à sec du support, à l'aide de solutions contenant les sels précurseurs des métaux.

25 Elle peut être effectuée par une ou plusieurs opérations d'imprégnation du support mis en forme et calciné, par une solution du (ou des) précurseur(s) de l'oxyde du métal du groupe VIII lorsque le (ou les) précurseur(s) des oxydes du métal du groupe VIB a (ont) été préalablement introduit(s) au moment du malaxage du support.

30 Dans le cas où les éléments sont introduits en plusieurs imprégnations des sels précurseurs correspondants, une étape de calcination intermédiaire du catalyseur est en général effectuée, à une température comprise entre 250 et 500 °C. Des promoteurs d'activité du catalyseur tels que le phosphore ou le silicium peuvent également être présents. Ainsi, le phosphore ou le silicium est introduit à n'importe quel moment de la préparation. Il peut être introduit seul ou en mélange avec le métal ou les métaux du groupe

VIB et/ou du groupe VIII. Il peut par exemple être introduit juste avant ou juste après la peptisation de l'oxyhydroxyde d'aluminium (boehmite) précurseur de l'alumine. Il peut aussi, par exemple, être introduit sur l'extrudé d'alumine avec ou sans calcination intermédiaire. Il peut aussi être introduit en mélange avec le métal du groupe VIB ou le métal du groupe VIII, en totalité ou en partie sur l'alumine sous forme extrudée avec ou sans calcination intermédiaire. Il peut aussi être introduit seul en dernier. Notons enfin que cette liste n'est qu'indicative, puisqu'un grand nombre de variantes peuvent être mises en œuvre.

Comme indiqué précédemment, le procédé de préparation relatif à cette invention inclut une phase d'activation du catalyseur en présence d'un composé organique. Habituellement, les catalyseurs d'hydrorafinage sont préparés par imprégnation d'un support préformé, puis le solvant des sels métalliques (habituellement l'eau) est éliminé par séchage et enfin, il s'avère souvent nécessaire de calciner le catalyseur sous air à haute température (350 à 500 °C) afin d'éliminer les contre-ions non métalliques (nitrates, oxalates, ammonium etc.).

Avant utilisation, il est souvent nécessaire de transformer le catalyseur, où les métaux sont sous une forme oxyde, en catalyseur sulfure afin de former l'espèce active (sulfure du métal du groupe VIB promu par le métal du groupe VIII). Cette phase d'activation s'effectue sous charge réductrice en présence d'hydrogène et d'hydrogène sulfuré. Dans le procédé de préparation des catalyseurs de l'invention, il est particulièrement avantageux que cette phase d'activation se déroule en présence de l'additif organique.

Le composé organique peut-être introduit par imprégnation à sec sur le catalyseur d'hydrotraitement, ou bien encore co-imprégné simultanément avec le métal ou les métaux des groupes VIB et VIII ou bien encore être présent dans la charge de sulfuration de manière à être déposé lors de l'étape de sulfuration du catalyseur. Il peut par exemple être ajouté au composé soufré habituellement utilisé pour augmenter la teneur en soufre de la charge de sulfuration (diméthyldisulfure, diméthylsulfure, n-butylmercaptan, composé polysulfure de type tertiononylpolsulfure (par exemple TPS-37 ou TPS-54 commercialisés par la société ATOFINA).

Les catalyseurs obtenus par la présente invention sont utilisés pour l'hydrorafinage et l'hydroconversion de charges hydrocarbonées telles que les coupes pétrolières, les coupes issues du charbon ou les hydrocarbures produits à partir du gaz naturel et plus particulièrement pour l'hydrogénation, l'hydrodésazotation, l'hydrodéoxygénation, l'hydrodésaromatisation, l'hydrodésulfuration, l'hydrodémétallisation, et l'hydroconversion

de charges hydrocarbonées contenant des composés aromatiques et/ou oléfiniques et/ou naphthéniques et/ou paraffiniques, lesdites charges contenant éventuellement des métaux et/ou de l'azote et/ou de l'oxygène et/ou du soufre. Dans ces utilisations, les catalyseurs obtenus par la présente invention présentent une activité améliorée par rapport à l'art antérieur.

Plus particulièrement, les charges employées dans le procédé sont des essences, des gas-oils, des gas-oils sous vide, des résidus atmosphériques, des résidus sous vide, des distillats atmosphériques, des distillats sous vide, des fuels lourds, des huiles, des cires et des paraffines, des huiles usagées, des résidus ou des bruts désasphaltés, des charges provenant des procédés de conversions thermiques ou catalytiques et leurs mélanges. Elles contiennent en général des hétéroatomes tels que le soufre, l'oxygène et l'azote et/ou au moins un métal.

Comme rappelé précédemment, les catalyseurs additivés selon le mode décrit dans cette invention peuvent être utilisés dans un grand nombre d'applications d'hydroraffinage ou d'hydroconversion. Les conditions opératoires qui peuvent être appliquées dans ces procédés sont habituellement : une température de 180 à 450 °C (de façon préférée entre 250 et 440 °C), une pression de 0,5 à 30 MPa (de façon préférée entre 1 et 18 MPa), une vitesse volumique horaire de 0,1 à 20 h⁻¹ (de façon préférée entre 0,2 et 5 h⁻¹), un rapport hydrogène/charge exprimé en volume d'hydrogène, mesuré dans les conditions normales de température et pression, par volume de charge liquide généralement de 50 l/l à 2000 l/l.

Les catalyseurs de la présente invention peuvent être aussi avantageusement utilisés lors du pré-traitement des charges de craquage catalytique et en première étape d'un hydrocraquage ou d'une hydroconversion douce. Ils sont alors usuellement employés en association avec un catalyseur acide, zéolithique ou non zéolithique pour la deuxième étape du traitement.

EXEMPLES

Les exemples qui suivent précisent l'invention sans toutefois en limiter la portée. Pour tous les exemples de préparation de catalyseurs de la présente invention, une alumine a été utilisée comme support.

Exemple 1 : Préparation d'un catalyseur C1 de type CoMoP (non-conforme à l'invention)

On a utilisé une matrice composée de boehmite tabulaire ultrafine ou gel d'alumine, commercialisée sous le nom SB3 par la société Condéa Chemie GmbH. Ce gel a été mélangé à une solution aqueuse contenant de l'acide nitrique à 66 % (7 % en poids d'acide

par gramme de gel sec), puis malaxé pendant 15 minutes. A l'issue de ce malaxage, la pâte obtenue est passée à travers une filière ayant des orifices cylindriques de diamètre égal à 1,3 mm. Les extrudés sont ensuite séchés pendant une nuit à 120 °C, puis calcinés à 550 °C pendant 2 heures sous air humide contenant 7,5 % en volume d'eau. On obtient ainsi des extrudés cylindriques de 1,2 mm de diamètre, ayant une surface spécifique de 255 m²/g, un volume poreux de 0,60 cm³/g et une distribution en taille de pore monomodale centrée sur 100 Å. L'analyse de la matrice par la diffraction des rayons X révèle que celle-ci est composée uniquement d'alumine gamma cubique de faible cristallinité.

Sur le support d'alumine décrit précédemment et qui se présente sous la forme « extrudé », on a ajouté du cobalt, du molybdène et du phosphore. Les sels de ces trois éléments sont introduits simultanément par imprégnation à sec du support. Le sel de cobalt utilisé est l'hydroxyde de cobalt, le précurseur de molybdène est l'oxyde de molybdène MoO₃ et le phosphore est introduit sous la forme d'acide phosphorique H₃PO₄. La solution d'imprégnation est préparée par dissolution à 90 °C, de l'oxyde de molybdène dans la solution d'acide phosphorique diluée dans l'eau de manière à obtenir un volume de solution équivalent au volume poreux de l'alumine. Après imprégnation à sec, les extrudés sont laissés à mûrir en atmosphère saturée en eau pendant 12 h, puis ils sont séchés une nuit à 120 °C et enfin calcinés à 500 °C pendant 2 heures sous air sec. Les teneurs finales en oxydes de métaux et la surface spécifique du catalyseur (déterminée selon la méthode BET bien connue de l'homme de l'Art) sont alors les suivants :

- MoO ₃ :	18,2 (% en poids)
- CoO :	4,1 (% en poids)
- P ₂ O ₅ :	5 (% en poids)
- Surface spécifique :	180 (m ² /g)
(S _{BET})	

Exemple 2 : Préparation d'un catalyseur C2 de type CoMoP additivé par du 2(2-amino éthyl amino) éthanol et simplement séché (conforme à l'invention)

Le catalyseur C2 est préparé par réimprégnation à sec du catalyseur C1 par une solution eau + 2(2-amino éthyl amino) éthanol de telle sorte que la quantité d'additif soit de 0,75 mol/mol de Mo présent sur le catalyseur C1. Après imprégnation, les extrudés sont laissés à mûrir dans une atmosphère saturée en eau pendant 12 h, puis ils sont séchés à 120 °C pendant 2 h.

Exemple 3 : Préparation d'un catalyseur C3 de type CoMoP additivé par du 2(2-amino éthyl amino) éthanol et calciné à 500 °C (conforme à l'invention)

Le catalyseur C3 est préparé de façon identique à celle du catalyseur C2 mais on ajoute une étape de calcination à 500 °C sous air. Une analyse élémentaire par une méthode de combustion montre que le catalyseur C3 ne possède plus de carbone après sa calcination.

Exemple 4 : Préparation d'un catalyseur C4 de type CoMoP séché et additivé par du 2(2-amino éthyl amino) éthanol (conforme à l'invention)

Le catalyseur C4 est obtenu par une réimprégnation du catalyseur séché C2 par une solution eau + 2(2-amino éthyl amino) éthanol menée de telle sorte que la quantité d'additif introduit lors de cette seconde imprégnation soit de 0,75 mol/mol de Mo présent sur le catalyseur. Après une maturation de 12h, les extrudés sont séchés à 120 °C pendant 2h. Le catalyseur C4 est donc préparé par deux imprégnations successives (de la phase active, puis du composé organique) séparées entre elles par un simple séchage à 120 °C.

Exemple 5 : Essai comparatif des catalyseurs C1, C2, C3 et C4 en hydrogénation du toluène dans le cyclohexane sous pression en présence d'hydrogène sulfuré.

La description des conditions de test détaillées figure dans l'Exemple 9.

Les activités hydrogénantes volumiques relatives, déterminées après environ 3 à 4 h de stabilisation, sont reportées dans le tableau ci-dessous. Le catalyseur non additivé C1 a été choisi comme référence (base 100 % d'activité).

Tableau 1 : Activités relatives en hydrogénation des catalyseurs C1 à C4

Catalyseur	A _{HYD} relativement à C1
C1	100
C2	142
C3	115
C4	131

On constate de façon surprenante que les catalyseurs C2, C3 et C4 préparés selon la présente invention présentent un gain d'activité important par rapport au catalyseur C1 de référence non additivé (et non conforme à la présente invention).

Exemple 6 : Préparation d'un catalyseur C5 de type NiMoP (non-conforme à l'invention).

On a imprégné à sec le support alumine par une solution aqueuse renfermant des sels de molybdène et de nickel et de l'acide phosphorique H_3PO_4 .

Le sel de molybdène est l'heptamolybdate d'ammonium hydraté de formule $Mo_7O_{24}(NH_4)_6 \cdot 4H_2O$ et celui de nickel est le nitrate de nickel hydraté de formule $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$. Après maturation à température ambiante dans une atmosphère saturée en eau, les extrudés imprégnés sont séchés pendant une nuit à $120^\circ C$, puis calcinés à $500^\circ C$ pendant 2 heures sous air sec. La teneur finale en trioxyde de molybdène est de 16 % en poids. La teneur finale en oxyde de nickel NiO est de 3,0 %. La teneur finale en phosphore est de 6 % en poids exprimée en P_2O_5 .

Exemple 7 : Préparation d'un catalyseur C6 de type NiMoP additivé par du 2(2-amino éthyl amino) éthanol et simplement séché (conforme à l'invention)

Le catalyseur C6 est préparé par une réimprégnation à sec du catalyseur C5 par une solution eau + 2(2-amino éthyl amino) éthanol, menée de telle sorte que la quantité d'additif soit de 0,75 mol/mol de Mo présent sur le catalyseur C5. Après imprégnation, les extrudés sont laissés à mûrir dans une atmosphère saturée en eau pendant 12 h, puis ils sont séchés à $120^\circ C$ pendant 2 h.

Exemple 8 : Préparation d'un catalyseur C7 de type NiMoP additivé par du 2(2-amino éthyl amino) éthanol et calciné à $500^\circ C$ (conforme à l'invention)

Le catalyseur C7 est préparé de façon identique à celle du catalyseur C6 mais on ajoute une étape de calcination à $500^\circ C$ sous air. Une analyse élémentaire par une méthode de combustion montre que le catalyseur C7 ne possède plus de carbone.

Exemple 9 : Tests d'hydrogénation du toluène des catalyseurs C5, C6 et C7

Les catalyseurs C5, C6 et C7, précédemment décrits, sont sulfurés in situ en dynamique dans le réacteur tubulaire à lit fixe traversé d'une unité pilote de type Catatest (constructeur : société Géomécanique), les fluides circulant de haut en bas. Les mesures d'activité hydrogénante sont effectuées immédiatement après la sulfuration sous pression sans remise à l'air avec la charge d'hydrocarbures qui a servi à sulfurer les catalyseurs.

La charge de sulfuration et de test est composée de 5,8 % de diméthyldisulfure (DMDS), 20 % de toluène et 74,2 % de cyclohexane (en poids). On mesure ainsi les activités catalytiques stabilisées de volumes égaux de catalyseurs C5, C6 et C7 dans la réaction d'hydrogénation du toluène.

Les conditions de mesure d'activité sont les suivantes :

- Pression totale : 6,0 MPa
- Pression de toluène : 0,38 MPa
- Pression de cyclohexane : 1,55 MPa
- 5 - Pression d'hydrogène : 3,64 MPa
- Pression d'H₂S : 0,22 MPa
- Volume de catalyseur : 40 cm³
- Débit de charge : 80 cm³/h
- Vitesse spatiale horaire : 2 l/l/h⁻¹
- 10 - Débit d'hydrogène : 36 l/h
- Température de sulfuration
et de test : 350 °C (3 °C/min)

Des prélèvements de l'effluent liquide sont analysés par chromatographie en phase gazeuse. La détermination des concentrations molaires en toluène non-converti (T) et des concentrations ses produits d'hydrogénation : le méthylcyclohexane (MCC6), l'éthylcyclopentane (EtCC5) et les diméthylcyclopentanes (DMCC5) permettent de calculer un taux d'hydrogénation de toluène X_{HYD} défini par :

$$X_{HYD} (\%) = 100 * \frac{(MCCC6 + EtCC5 + DMCC5)}{(T + MCC6 + EtCC5 + DMCC5)}$$

La réaction d'hydrogénation du toluène étant d'ordre 1 dans les conditions de test mises en œuvre et le réacteur se comportant comme un réacteur piston idéal, on calcule l'activité hydrogénante A_{HYD} des catalyseurs en appliquant la formule :

$$A_i = \ln(100/(100 - X_{HYD}))$$

Le Tableau 2 compare les activités hydrogénantes relatives, égales au rapport de l'activité du catalyseur considéré sur l'activité du catalyseur C5 pris comme référence (activité 100 %).

Tableau 2 : Activités relatives en hydrogénation des catalyseurs C5 à C7

Catalyseur	A_{HYD} relativement à C5
C5	100
C6	150
C7	115

D'une façon surprenante, le Tableau 2 montre le gain d'activité important obtenu sur les catalyseurs préparés selon l'invention par rapport au catalyseur de référence non-additivé.

Exemple 10 : Test en hydrodésulfuration d'un gazole

Les catalyseurs C5, C6 et C7 précédemment décrits ont également été comparés en test d'hydrodésulfuration d'un gazole dont les principales caractéristiques sont données ci-après :

- Densité à 15 °C : 0,8522
- Soufre : 1,44 % en poids
- Distillation Simulée :
 - PI : 155 °C
 - 10 % : 247 °C
 - 50 % : 315 °C
 - 90 % : 392 °C
 - PF : 444 °C

Le test est mené dans un réacteur pilote isotherme à lit fixe traversé, les fluides circulant de bas en haut. Après sulfuration in situ à 350 °C dans l'unité sous pression au moyen du gazole du test auquel est additionné 2 % en poids de diméthyldisulfure, le test d'hydrodésulfuration a été conduit dans les conditions opératoires suivantes :

- Pression totale : 7 MPa
- Volume de catalyseur : 30 cm³
- Température : 340 °C
- Débit d'hydrogène : 24 l/h
- Débit de charge : 60 cm³/h

Les performances catalytiques des catalyseurs testés sont données dans le tableau suivant. Elles sont exprimées en activité relative, en posant que celle du catalyseur C5 est égale à 100 et en considérant qu'elles sont d'ordre 1,5. La relation liant l'activité et la conversion en hydrodésulfuration (%HDS) est la suivante :

$$A_{HDS} = \left[\frac{100}{(100 - \%HDS)} \right]^{0,5} - 1$$

Tableau 3 : Activité des catalyseurs en hydrodésulfuration de gazole

Catalyseur	A _{HDS} relativement à C5
C5	100
C6	170
C7	130

D'une façon surprenante, le Tableau 3 montre le gain d'activité important obtenu sur les catalyseurs préparés selon l'invention par rapport au catalyseur de référence non-additivé.

5 Exemple 11 : Test en hydrotraitement d'un distillat sous vide

Les catalyseurs C5, C6 et C7 précédemment décrits ont également été comparés en test d'hydrotraitement d'un distillat sous vide dont les principales caractéristiques sont données ci-après :

- Densité à 20 °C : 0,9365
- 10 - Soufre : 2,92 % en poids
- Azote total : 1400 ppm poids
- Distillation Simulée :
 - PI : 361 °C
 - 10 % : 430 °C
 - 15 • 50 % : 492 °C
 - 90 % : 567 °C
 - PF : 598 °C

20 Le test est mené dans un réacteur pilote isotherme à lit fixe traversé, les fluides circulant de bas en haut. Après sulfuration in situ à 350 °C dans l'unité sous pression au moyen d'un gazole de distillation directe auquel est additionné 2 % en poids de diméthylsulfure, le test d'hydrotraitement a été conduit dans les conditions opératoires suivantes :

- Pression totale : 12 MPa
- Volume de catalyseur : 40 cm³
- 25 - Température : 380 °C
- Débit d'hydrogène : 40 l/h
- Débit de charge : 40 cm³/h

Les performances catalytiques des catalyseurs testés sont données dans le Tableau 4 suivant. Elles sont exprimées en activité relative, en posant que celle du catalyseur C5 est égale à 100 et en considérant qu'elles sont d'ordre 1,5. La relation liant l'activité et la conversion en hydrodésulfuration (%HDS) est la suivante :

$$A_{HDS} = \left[\frac{100}{(100 - \%HDS)} \right]^{0,5} - 1$$

La même relation est applicable pour l'hydrodésazotation (% HDN et A_{HDN}).

Par ailleurs, on évalue également la conversion brute en fraction ayant un point d'ébullition inférieur à 380 °C obtenue avec chaque catalyseur. Elle est exprimée à partir des résultats de distillation simulée (méthode ASTM D86) par la relation :

$$Conversion = (\% 380^+ \text{ charge} - \%380^- \text{ effluent}) / \%380^+ \text{ charge}$$

Tableau 4 : Activité des catalyseurs en hydrotraitement de distillat sous vide

Catalyseur	A_{HDS} relative à C5	A_{HDN} relative à C5	Conversion 380 °C - (%)
C5	100	100	25
C6	145	150	30
C7	115	120	27

D'une façon surprenante, le Tableau 4 montre le gain d'activité important obtenu sur les catalyseurs préparés selon l'invention par rapport au catalyseur de référence non-additivé.

Exemple 12 : Préparation d'un catalyseur C8 de type CoMo (non-conforme à l'invention)

On a ajouté du cobalt et du molybdène sur un support alumine qui se présente sous la forme d'extrudés. Ces deux éléments sont introduits simultanément par imprégnation à sec du support. Le sel de cobalt utilisé est le nitrate de cobalt, le précurseur de molybdène étant l'heptamolybdate d'ammonium tétrahydraté. La solution d'imprégnation est préparée par dissolution de l'heptamolybdate d'ammonium dans l'eau, puis par ajout du nitrate de Co. Après imprégnation à sec, les extrudés sont laissés à mûrir en atmosphère saturée en eau pendant 12h, puis ils sont séchés une nuit à 120 °C et enfin calcinés à 500 °C pendant 2 heures sous air sec . Les teneurs finales en oxydes de métaux et la surface spécifique du catalyseur (déterminée selon la méthode BET bien connue de l'homme du métier) sont alors les suivants :

- MoO_3 : 17,0 % en poids
- CoO : 6,3 % en poids

- Surface spécifique : 205 m²/g
(S_{BET})

Exemple 13 : Préparation d'un catalyseur C9 de type CoMo séché et additivé par du 2(2-amino éthyl amino) éthanol (conforme à l'invention)

- 5 Le catalyseur C9 est obtenu par une réimprégnation du catalyseur calciné C8 par une solution eau + 2(2-amino éthyl amino) éthanol menée de telle sorte que la quantité d'additif soit de 0,75 mol/mol de Mo présent sur le catalyseur. Après une maturation de 12 h, les extrudés sont séchés à 120 °C pendant 2 h.

- 10 Exemple 14 : Essai comparatif en hydrodésulfuration sélective d'une charge modèle type essence de FCC.

- 15 Les catalyseurs C8 et C9 précédemment décrits ont été testé dans la réaction de désulfuration sélective d'une charge modèle type essence de FCC. Le test est effectué en réacteur de type Grignard (en batch) à 200 °C sous une pression de 3,5 MPa en hydrogène maintenue constante. La charge modèle est constituée par 1000 ppm de méthyl-3 thiophène et 10 % en poids de diméthyl 2,3-butène-2 dans du n-heptane. Le volume de solution est de 210 cm³ à froid, la masse de catalyseur testée étant de 4 grammes (avant sulfuration). Avant test, le catalyseur est préalablement sulfuré en banc de sulfuration, sous mélange H₂S/H₂ (4 l/h, 15 % en vol d'H₂S) à 500 °C durant deux heures (rampe de 5 °C/min), puis réduit sous H₂ pur à 200 °C durant deux heures. Le catalyseur est ensuite transféré dans le
- 20 réacteur Grignard à l'abri de l'air.

- 25 La constante de vitesse (normalisée par g de catalyseur) est calculée en considérant un ordre 1 pour la réaction de désulfuration (k_{HDS}), et un ordre 0 pour la réaction d'hydrogénation (k_{HDO}). On définit la sélectivité d'un catalyseur par le rapport de ses constantes de vitesse, k_{HDS}/k_{HDO}. Les constantes de vitesses relatives des catalyseurs C8 et C9 ainsi que leur sélectivité sont reportées dans le Tableau 5 ci-dessous.

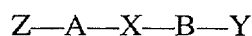
Tableau 5 :
Constantes de vitesses relatives et sélectivité des catalyseurs C8 et C9

Catalyseur	k _{HDS}	k _{HDO}	k _{HDS} /k _{HDO}
C8	1,0	2,32	0,43
C9	1,5	2,72	0,55

De manière surprenante, le catalyseur C9 s'avère à la fois plus actif en désulfuration et plus sélectif que le catalyseur C8 (non conforme).

REVENDICATIONS

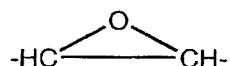
1. Catalyseur d'hydrotraitement contenant au moins un élément des groupes VIB et VIII de la classification périodique et éventuellement du phosphore et/ou du silicium déposé sur un support poreux, caractérisé en ce qu'il est additivé par un composé organique contenant au moins un atome d'azote.
2. Catalyseur selon la revendication 1 caractérisé en ce que ledit composé organique répond à la formule générale :



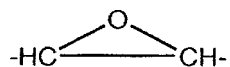
dans laquelle :

- X = -CH₂-, -NH-, -NR-, -O-, avec R = -H, alkyle ou alkényle (par exemple allyle) ;
- Z = -CH₃, -OCH₃, -NH₂, -NR₁R₂, -Si(O-CH₃)₃, -OH avec R₁ et R₂ = -H, alkyle ou alkényle ;
- Y = -CH₃, -OCH₃, -NH₂, -NR₃R₄, -Si(O-CH₃)₃, -OH avec R₃ et R₄ = -H, alkyle ou alkényle ;
- A = -, -O-, -NH-, -(CH₂)_t- avec t = 1 à 11, -C_nH_{2n-2} avec n = 1 à 11, ou encore

et



- B = -, -O-, -NH-, -(CH₂)_t- avec t = 1 à 11, -C_nH_{2n-2} avec n = 1 à 11, ou encore



3. Catalyseur selon la revendication 1 ou 2 caractérisé en ce que ledit composé organique est choisi parmi les composés contenant au moins une fonction amine primaire, secondaire et/ou tertiaire, les amino-alcools et les amino-alcoxy-silanes.
4. Catalyseur selon la revendication 3 caractérisé en ce que ledit composé contenant au moins une fonction amine primaire, secondaire et/ou tertiaire est choisi parmi l'hexaméthylènediamine, la monoéthanolamine, la diéthanolamine, la triéthanolamine et la N,N-diméthyl-N'-éthyléthylènediamine.



5. Catalyseur selon la revendication 3 caractérisé en ce que ledit amino-alcool est choisi parmi le 2(2-amino éthyl amino) éthanol, le 2(2-amino éthoxy) éthanol, le 2-amino-1-butanol, le 4-amino-1-butanol, le 2,2-diéthoxyéthylamine, le 4,4-diéthoxybutylamine, le 6-amino-1-hexanol, le 2-amino-1,3-propanediol, le 3-amino-1,2-propanediol et le 3-amino-1-propanol.
6. Catalyseur selon la revendication 3 caractérisé en ce que ledit amino-alcoxy-silane est choisi parmi le (3-glycidoxypropyl)triméthoxy silane, le 3-(2-aminoéthylamino) propyltriméthoxysilane et le (3-aminopropyl)triméthoxysilane.
7. Catalyseur selon l'une des revendications 1 à 6 caractérisé en ce que la quantité dudit composé organique dans le catalyseur est de 0,05 à 2,5 moles par mole de métal (métaux) du groupe VIB et/ou du groupe VIII déposé(s) sur le support.
8. Catalyseur selon la revendication 7 caractérisé en ce que la quantité dudit composé organique dans le catalyseur est de 0,1 à 1 mole par mole de métal (métaux) du groupe VIB et/ou du groupe VIII déposé(s) sur le support.
9. Catalyseur selon l'une des revendications 1 à 8 caractérisé en ce que ledit support poreux comprend au moins 40 % en poids d'alumine
10. Catalyseur selon la revendication 9 caractérisé en ce que ledit support poreux est essentiellement constitué d'alumine ou de silice-alumine.
11. Catalyseur obtenu à partir d'un catalyseur selon l'une des revendications 1 à 10 par calcination.
12. Catalyseur obtenu à partir d'un catalyseur selon l'une des revendications 1 à 11 par sulfuration.
13. Procédé de préparation d'un catalyseur selon l'une des revendications 1 à 12 caractérisé en ce qu'il comprend l'imprégnation d'un support poreux par le métal ou les métaux du groupe VIB et/ou du groupe VIII et le dépôt sur ledit support dudit composé organique.
14. Procédé selon la revendication 13 caractérisé en ce qu'il comprend :
- une étape d'imprégnation du support poreux par le métal ou les métaux du groupe VIB et/ou du groupe VIII ;
 - une étape de séchage ;

- une étape de dépôt dudit composé organique.

15. Procédé selon la revendication 14 caractérisé en ce que l'étape de séchage est suivie d'une étape de calcination.

16. Procédé selon la revendication 13 caractérisé en ce qu'il comprend :

- une étape d'imprégnation simultanée du métal ou des métaux du groupe VIB et/ou du groupe VIII et dudit composé organique ; et
- une étape de séchage.

17. Procédé selon la revendication 16 caractérisé en ce que l'étape de séchage est suivie d'une étape de calcination.

18. Procédé selon la revendication 13 caractérisé en ce qu'il comprend :

- une étape de dépôt dudit composé organique ;
- une étape de séchage ; et
- une étape d'imprégnation du support poreux par le métal ou les métaux du groupe VIB et/ou du groupe VIII.

19. Procédé selon l'une des revendications 13 à 18 caractérisé en ce qu'il comprend en outre une étape de sulfuration.

20. Procédé selon la revendication 19 caractérisé en ce que le composé organique est présent dans la charge de sulfuration et déposé pendant l'étape de sulfuration.

21. Utilisation d'un catalyseur selon l'une des revendications 1 à 12 ou préparé selon l'une des revendications 13 à 20 dans un procédé d'hydrosulfuration, d'hydrosulfatation, d'hydrodémétallation, d'hydrogénation ou d'hydroconversion d'une coupe pétrolière.

**BREVET D'INVENTION****CERTIFICAT D'UTILITÉ**

Code de la propriété intellectuelle - Livre VI



DÉPARTEMENT DES BREVETS

26 bis, rue de Saint Pétersbourg
75800 Paris Cedex 08

Téléphone : 33 (1) 53 04 53 04 Télécopie : 33 (1) 42 94 86 54

DÉSIGNATION D'INVENTEUR(S) Page N° 1.../2...

(À fournir dans le cas où les demandeurs et les inventeurs ne sont pas les mêmes personnes)



Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

DB 113 © W / 270601

Vos références pour ce dossier (facultatif)		FB/CS
N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL		0208363
TITRE DE L'INVENTION (200 caractères ou espaces maximum) CATALYSEUR D'HYDROTRAITEMENT CONTENANT UN COMPOSÉ ORGANIQUE AZOTÉ ET SON UTILISATION		
LE(S) DEMANDEUR(S) : INSTITUT FRANCAIS DU PETROLE		
DESIGNE(NT) EN TANT QU'INVENTEUR(S) :		
1	Nom	DIEHL
	Prénoms	Fabrice
Adresse	Rue	7 Bd Marcel Pourtout
	Code postal et ville	92 500 RUEIL-MALMAISON, FRANCE
Société d'appartenance (facultatif)		
2	Nom	BOUCHY
	Prénoms	Christophe
Adresse	Rue	17 Square Ronsard, Bât. 1
	Code postal et ville	92 500 RUEIL-MALMAISON, FRANCE
Société d'appartenance (facultatif)		
3	Nom	CSERI
	Prénoms	Tivadar
Adresse	Rue	5 Terrasse des Reflets
	Code postal et ville	92 400 COURBEVOIE, FRANCE
Société d'appartenance (facultatif)		
S'il y a plus de trois inventeurs, utilisez plusieurs formulaires. Indiquez en haut à droite le N° de la page suivi du nombre de pages.		
DATE ET SIGNATURE(S) DU (DES) DEMANDEUR(S) OU DU MANDATAIRE (Nom et qualité du signataire)		
INSTITUT FRANÇAIS DU PÉTROLE Département Brevets Alfred ELMALEH Chef du Département		

DÉPARTEMENT DES BREVETS

26 bis, rue de Saint Pétersbourg

75800 Paris Cedex 08

Téléphone : 33 (1) 53 04 53 04 Télécopie : 33 (1) 42 94 86 54

DÉSIGNATION D'INVENTEUR(S) Page N° 2.../2...

(À fournir dans le cas où les demandeurs et les inventeurs ne sont pas les mêmes personnes)

INV

Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

09 113 6 W / 270601

Vos références pour ce dossier (facultatif)		FB/CS
N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL		0208343
TITRE DE L'INVENTION (200 caractères ou espaces maximum) CATALYSEUR D'HYDROTRAITEMENT CONTENANT UN COMPOSÉ ORGANIQUE AZOTÉ ET SON UTILISATION		
LE(S) DEMANDEUR(S) : INSTITUT FRANCAIS DU PETROLE		
DESIGNE(NT) EN TANT QU'INVENTEUR(S) :		
1	Nom	KASZTELAN
	Prénoms	Slavik
Adresse	Rue	27 rue Raymond Queneau
	Code postal et ville	91250 RUEIL-MALMAISON, FRANCE
Société d'appartenance (facultatif)		
2	Nom	
	Prénoms	
Adresse	Rue	
	Code postal et ville	
Société d'appartenance (facultatif)		
3	Nom	
	Prénoms	
Adresse	Rue	
	Code postal et ville	
Société d'appartenance (facultatif)		
S'il y a plus de trois inventeurs, utilisez plusieurs formulaires. Indiquez en haut à droite le N° de la page suivi du nombre de pages.		
DATE ET SIGNATURE(S) DU (DES) DEMANDEUR(S) OU DU MANDATAIRE (Nom et qualité du signataire)		
INSTITUT FRANÇAIS DU PÉTROLE Département Brevets  Alfred ELMALEN Chef du Département		



A DOCPHOENIX

☐ TRNA _____
Transmittal New Application

☐ SPEC _____
Specification

☐ CLM _____
Claims

☐ ABST _____
Abstract

☐ DRW _____
Drawings

☐ OATH _____
Oath or Declaration

☐ ADS _____
Application Data Sheet

☐ A... _____
Amendment Including Elections

☐ A.PE _____
Preliminary Amendment

☐ REM _____
Applicant Remarks in Amendment

☐ IDS _____
IDS Including 1449

☐ 371P _____
PCT Papers in a 371P Application

☐ FOR _____
Foreign Reference

☐ NPL _____
Non-Patent Literature

☐ FRPR _____
Foreign Priority Papers

☐ ARTIFACT _____
Artifact

☐ LET. _____
Misc. Incoming Letter

☐ IMIS _____
Misc. Internal Document

☐ TRREISS _____
Transmittal New Reissue Application

☐ PROTRANS _____
Translation of Provisional in Nonprovisional

☐ BIB _____
Bib Data Sheet

☐ WCLM _____
Claim Worksheet

☐ WFEE _____
Fee Worksheet

☐ APPENDIX _____
Appendix

☐ COMPUTER _____
Computer Program Listing

☐ SPEC NO _____
Specification Not in English

☐ N417 _____
Copy of EFS Receipt Acknowledgement

☐ CRFL _____
Computer Readable Form Transfer Request Filed

☐ CRFS _____
Computer Readable Form Statement

☐ SEQLIST _____
Sequence Listing

☐ SIR. _____
SIR Request

☐ AF/D _____
Affidavit or Exhibit Received

☐ DIST _____
Terminal Disclaimer Filed

☐ PET. _____
Petition

☐ END JOB☐ DUPLEX

